

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 1 7 日
Date of Application:

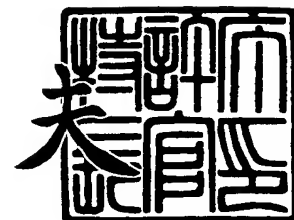
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 0 9 7 8 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 0 9 7 8 6]

出 願 人 関 東 化 学 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 2121KA

【提出日】 平成15年 1月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07B 53/00
B01J 31/16

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県草加市稲荷 1 - 7 - 1 関東化学株式会社中央研究所内

【氏名】 渡辺 正人

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県草加市稲荷 1 - 7 - 1 関東化学株式会社中央研究所内

【氏名】 村田 邦彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区田端 4 - 5 - 5 - 6 0 2

【氏名】 碓屋 隆雄

【特許出願人】

【識別番号】 591045677

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町 3 丁目 2 番 8 号

【氏名又は名称】 関東化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100102842

【弁理士】

【氏名又は名称】 葛和 清司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 058997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0113246

【プルーフの要否】 要

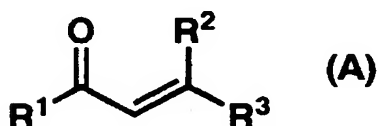
【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学活性化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (A)

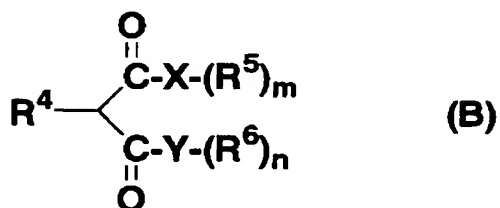
【化 1】



(式中、 R^1 は、置換基を有していてもよい芳香族単環または芳香族多環式炭化水素基、置換基を有していてもよい飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基、複素単環または複素多環式基、あるいは、水素原子、アルコキシ基、アミノ基である。式中、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい芳香族単環または芳香族多環式炭化水素基、置換基を有していてもよい飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基、あるいは、複素単環または複素多環式基である。また、 R^1 と R^2 、 R^1 と R^3 、または R^2 と R^3 は互いに結合して環を形成してもよい。) で表される化合物と、

一般式 (B)

【化 2】

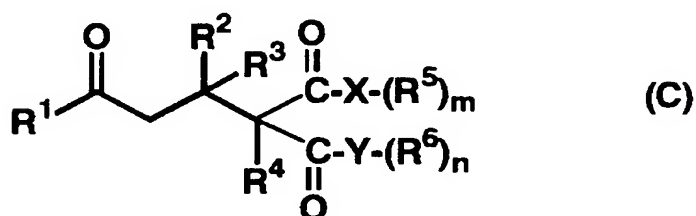


(式中、 R^4 は水素原子、置換基を有していてもよい芳香族単環または芳香族多環式炭化水素基、置換基を有していてもよい飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい芳香族単環または芳香族多環式炭化水素基、置換基を有していてもよい飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基、あるいは、直鎖または分岐の $\text{C}1-20$ のアルコキシ基である。また、 R^4 と

R⁵、R⁴とR⁶、またはR⁵とR⁶は互いに結合して環を形成してもよい。XおよびYは、それぞれ独立に、単結合、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、またはリン原子を表し、mおよびnは、それぞれ独立に1または2である。X、Yが、単結合、酸素原子または硫黄原子の場合には、m、nは1であり、X、Yが、窒素原子またはリン原子である場合には、m、nは2である。)で示される化合物に、光学活性含窒素化合物と周期表第V I I I族金属錯体を作用させることにより得られる不斉金属錯体を反応させてなる、

一般式 (C)

【化3】



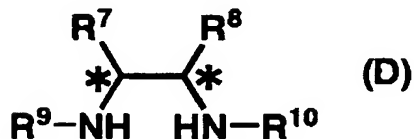
(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、X、Y、mおよびnは前記と同一の意義を有する。)で示される光学活性化合物の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の化合物(B)のXおよびYがともに酸素原子である、請求項1記載の光学活性化合物の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の化合物(B)のXが酸素原子およびYが単結合、またはXが単結合およびYが酸素原子である、請求項1記載の光学活性化合物の製造方法。

【請求項4】 光学活性含窒素化合物が、一般式(D)

【化4】

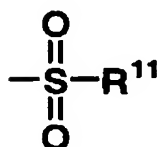


(式中、R⁷およびR⁸はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族単環または芳香族多環式炭化水素基、置換基を有していてもよい飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基、あるいは複素単環または複素

多環式基を示す。また、 R^7 と R^8 は互いに結合して環を形成してもよい。 R^9 は、水素原子またはアルキル基、 R^{10} は、アシル基、カルバモイル基、チオアシル基、チオカルバモイル基、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基を示す。 $*$ は不斉炭素原子を表す。)で示される構造である、請求項1に記載の光学活性化合物の製造方法。

【請求項5】 一般式(D)で示される光学活性含窒素化合物において、 R^{10} が

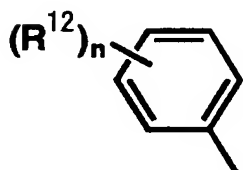
【化5】



(式中、 R^{11} は置換基を有してもよいアルキル基またはアリール基を示す。)で示される構造である、請求項4に記載の光学活性化合物の製造方法。

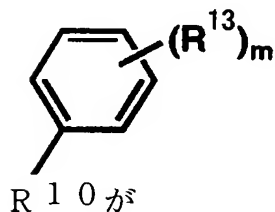
【請求項6】 一般式(D)で示される光学活性含窒素化合物において、 R^7 が

【化6】



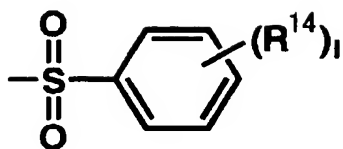
R^8 が

【化7】



R^{10} が

【化 8】

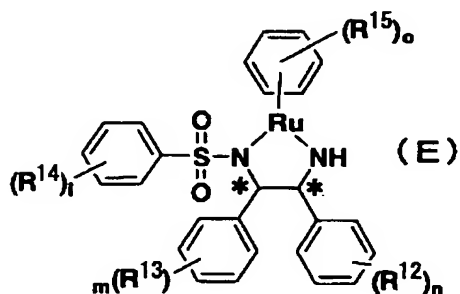


(式中、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基を示す。 l 、 m 、 n はそれぞれ独立して1～5の整数を示す。)で示される構造である、請求項4に記載の光学活性化合物の製造方法。

【請求項7】 周期表第VII族金属錯体がルテニウム化合物である、請求項1～6のいずれかに記載の光学活性化合物の製造方法。

【請求項8】 不斉金属錯体が、一般式(E)

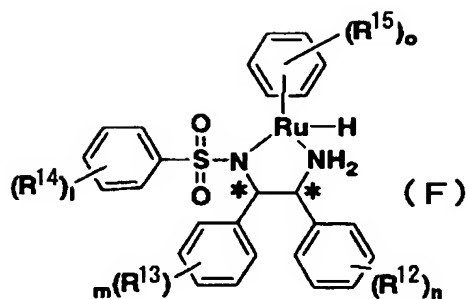
【化 9】



(式中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 l 、 m および n は前記と同一の意味を有し、 R^{15} は、メチル基、エチル基、プロピル基またはイソプロピル基、 o は、0から6の整数を示す。 $*$ は不斉炭素原子を表す。)で表される不斉ルテニウムアミド錯体である、請求項1～7のいずれかに記載の光学活性化合物の製造方法。

【請求項9】 不斉金属錯体が、一般式(F)

【化10】



(式中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 l 、 m 、 n および o は前記と同一の意味を有する。 $*$ は不斉炭素原子を表す。)で表される不斉ルテニウムヒドリド錯体である、請求項1～7のいずれかに記載の光学活性化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光学活性含窒素化合物を不斉配位子とする遷移金属錯体を不斉マイケル反応の触媒として用いて、高い光学純度の光学活性化合物を効率的に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

不斉マイケル反応により得られる光学活性化合物は、医薬品などの合成中間体として有用な化合物である。例えば、エノン類の不斉マイケル反応により得られる光学活性ケトン類はプロスタグランディンなどの合成中間体として利用できる。これらの光学活性ケトン類の合成方法として様々な方法が開発されてきており、不斉触媒を用いる不斉マイケル反応には以下の例が知られている。例えば、不斉ランタノイド錯体を触媒とするもの(たとえば、特許文献1、2、3、4または5参照。)、不斉アルミニウム錯体を触媒とするもの(たとえば特許文献4または6参照。)がある。さらに、不斉ロジウム錯体を用いるものや(特許文献7参照。)、また、不斉ハフニウム、チタン、ジルコニウム錯体を触媒とするもの(特許文献8参照。)が報告されている。

中心金属がランタノイドである不斉ランタノイド触媒は、触媒分子内にリチウ

ムなどの異なる金属をもち、ランタノイドとリチウムが、それぞれ、マイケルドナーとマイケルアクセプターを個別に活性化されている。したがって、同一分子内に2種の異なる金属が必要であり、複雑な構造の不斉金属錯体を構築する必要があった。

このため、これらの方法では、触媒の調製が難しかったり、触媒の安定性に問題があったり、使用する触媒の量が多かったり、低温反応条件や長時間の反応が必要であるなど、必ずしも実用性が高いとは言えなかった。

【0003】

【特許文献1】

特開平7-265709号公報

【特許文献2】

特開平8-291178号公報

【特許文献3】

特開平11-240865号公報

【特許文献4】

特開2001-31682号公報

【特許文献5】

特開2002-69076号公報

【特許文献6】

特開平8-319258号公報

【特許文献7】

特開平10-130286号公報

【特許文献8】

特開平2001-252567号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のごとき状況に鑑みてなされたものであり、触媒量の不斉源を用い、不斉マイケル反応により、温和な条件で高い光学純度のマイケル付加体を効率的に製造する方法を提供するものである。

【0005】

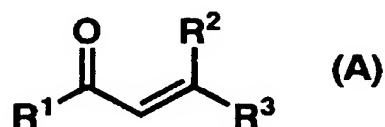
【課題を解決するための手段】

本発明者等は、鋭意検討した結果、光学活性含窒素化合物、周期表第ⅤⅠⅠⅠ族金属錯体、および塩基を作用させることにより得られる不斉金属錯体を不斉マイケル反応に用いることで、高い光学純度のマイケル付加体が高効率で得られることを見出し、新たに非常に効率的な触媒系である本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の要旨は、

一般式 (A)

【化11】

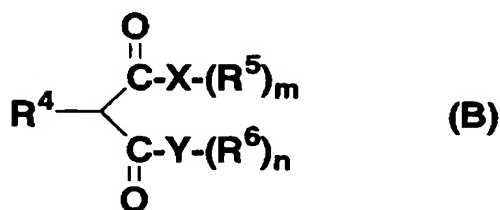


(式中、 R^1 は、置換基を有していてもよい芳香族単環または芳香族多環式炭化水素基、置換基を有していてもよい飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基、複素単環または複素多環式基、あるいは、水素原子、アルコキシ基、アミノ基である。式中、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい芳香族単環または芳香族多環式炭化水素基、置換基を有していてもよい飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基、あるいは、複素単環または複素多環式基である。また、 R^1 と R^2 、 R^1 と R^3 、または R^2 と R^3 は互いに結合して環を形成してもよい。) で表される化合物と、

【0006】

一般式 (B)

【化12】



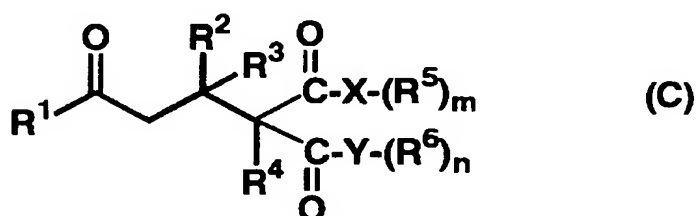
(式中、 R^4 は水素原子、置換基を有していてもよい芳香族単環または芳香族多

環式炭化水素基、置換基を有していてもよい飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい芳香族単環または芳香族多環式炭化水素基、置換基を有していてもよい飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基、あるいは、直鎖または分岐の C_{1-20} のアルコキシ基である。また、 R^4 と R^5 、 R^4 と R^6 、または R^5 と R^6 は互いに結合して環を形成してもよい。 X および Y は、それぞれ独立に、単結合、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、またはリン原子を表し、 m および n は、それぞれ独立に 1 または 2 である。 X 、 Y が、単結合、酸素原子または硫黄原子の場合には、 m 、 n は 1 であり、 X 、 Y が、窒素原子またはリン原子である場合には、 m 、 n は 2 である。) で示される化合物に、光学活性含窒素化合物と周期表第 VII 族金属錯体を作用させることにより得られる不斉金属錯体を反応させてなる、

【0007】

一般式 (C)

【化13】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X 、 Y 、 m および n は前記と同一の意義を有する。) で示される光学活性化合物の製造方法を提供するものである。

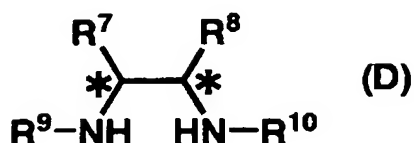
【0008】

また、本発明は、前記の化合物 (B) の X および Y がともに酸素原子である、前記光学活性化合物の製造方法に関する。

さらに本発明は、前記の化合物 (B) の X が酸素原子および Y が単結合、または X が単結合および Y が酸素原子である、前記光学活性化合物の製造方法に関する。

さらにまた本発明は、光学活性含窒素化合物が、一般式 (D)

【化 1 4】

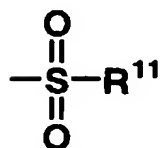


(式中、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族単環または芳香族多環式炭化水素基、置換基を有していてもよい飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基、あるいは複素単環または複素多環式基を示す。また、 R^7 と R^8 は互いに結合して環を形成してもよい。 R^9 は、水素原子またはアルキル基、 R^{10} は、アシル基、カルバモイル基、チオアシル基、チオカルバモイル基、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基を示す。 $*$ は不斉炭素原子を表す。) で示される構造である、前記光学活性化合物の製造方法に関する。

【0009】

また、本発明は、一般式 (D) で示される光学活性含窒素化合物において、 R^{10} が

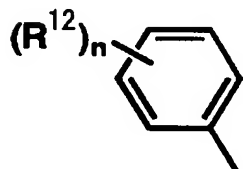
【化 1 5】



(式中、 R^{11} は置換基を有していてもよいアルキル基またはアリール基を示す。) で示される構造である、前記光学活性化合物の製造方法に関する。

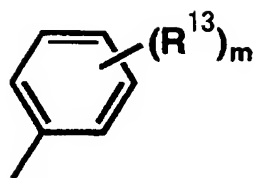
さらに、本発明は、一般式 (D) で示される光学活性含窒素化合物において、 R^7 が

【化 1 6】



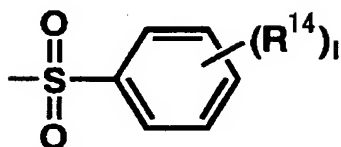
R⁸が

【化17】



R¹⁰が

【化18】



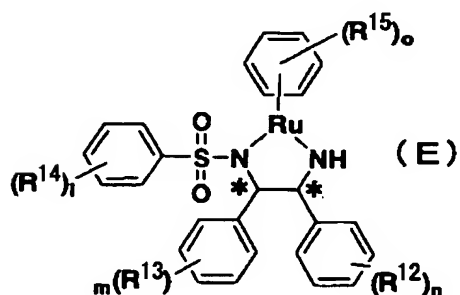
(式中、R¹²、R¹³およびR¹⁴は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基を示す。l、m、nはそれぞれ独立して1～5の整数を示す。)で示される構造である、前記光学活性化合物の製造方法に関する。

【0010】

また、本発明は、周期表第VIII族金属錯体がルテニウム化合物である、前記光学活性化合物の製造方法に関する。

さらに、本発明は不斉金属錯体が、一般式(E)

【化19】

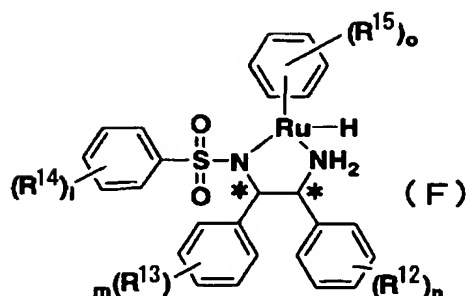


(式中、R¹²、R¹³、R¹⁴、l、mおよびnは前記と同一の意味を有し、R¹⁵は、メチル基、エチル基、プロピル基またはイソプロピル基、oは、0から6の整数を示す。*は不斉炭素原子を表す。)で表される不斉ルテニウムアミド錯体である、前記光学活性化合物の製造方法に関する。

【0011】

また、本発明は、不斉金属錯体が、一般式 (F)

【化20】



(式中、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、l、m、n および o は前記と同一の意味を有する。* は不斉炭素原子を表す。) で表される不斉ルテニウムヒドリド錯体である、前記光学活性化合物の製造方法に関する。

この発明は、光学活性含窒素化合物を配位子とする不斉金属触媒を使用することにより、触媒中に単一の周期表第 V I I I 族金属を含むだけで、極めて高い性能を示すものである。

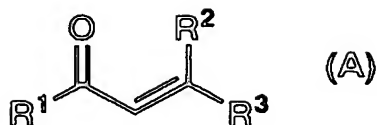
また、光学活性含窒素配位子としては、金属に σ 結合により強く結合し、また、有機金属錯体化学から考察し適当な触媒活性種の構造を保持するために、スルホンアミド基やカルボン酸アミド基の構造が好ましい。すなわち、周期表第 V I I I 族金属とスルホンアミド基またはカルボン酸アミド基を有する光学活性ジアミン配位子から得られる不斉金属錯体を採用することにより、これまでの不斉マイケル反応の触媒とは作用機構の異なる、非常に有効な新たな触媒を開発するに至った。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。本発明の原料として用いる化合物は前記一般式 (A) で表される。

【化 2 1】



一般式 (A) において、 R^1 は置換基を有していてもよい芳香族単環、または芳香族多環式炭化水素基、置換基を有していてもよい飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基、複素単環または複素多環式基、あるいは、水素原子、アルコキシ基、アミノ基である。式中、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい芳香族単環または芳香族多環式炭化水素基、置換基を有していてもよい飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基、あるいは、複素単環または複素多環式基である。

R^2 、 R^3 を異なる組み合わせとすることにより、カルボニルの β 位を不斉炭素とする光学活性化合物を製造することができる。

【0013】

芳香族単環または芳香族多環式炭化水素基として具体的には、フェニル、2-メチルフェニル、2-エチルフェニル、2-イソプロピルフェニル、2-tert-ブチルフェニル、2-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、2-ビニルフェニル、3-メチルフェニル、3-エチルフェニル、3-イソプロピルフェニル、3-メトキシフェニル、3-クロロフェニル、3-ビニルフェニル、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-tert-ブチルフェニル、4-ビニルフェニル、クメニル、メシチル、キシリル、1-ナフチル、2-ナフチル、アントリル、フェナントリル、インデニル基等が挙げられる。

【0014】

複素単環または複素多環式基として具体的には、チエニル、フリル、ピラニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、トリアゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、ピリジル、ピラダジル、ピラジニル、ベンゾイミダゾリル、ベンツピラゾリル、ベンゾチアゾリル、キノリル、アントラニル、インドリル、フェナントロニル基等が挙げられる。脂肪族炭化水素基はそれぞれ芳香族炭化水素基、芳香族複素環基で置換されていてもよい直鎖も

しくは分岐のアルキル基、アルケニル基およびアルキニル基である。

【0015】

アルキル基としてはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、*tert*-ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル基等の炭素数1~20のアルキル基が例示される。アルケニル基としてはビニル、1-プロペニル、2-プロペニル、1-ブテニル、1-イソプロペニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1,3-ブタジニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル、3-ペンテニル基等の炭素数2~20のアルケニル基が例示される。アルキニル基としてはアセチレニル、メチルアセチレニル、フェニルアセチレニル基等の炭素数2~20のアルキニル基が例示される。

【0016】

脂環式炭化水素基はそれぞれ芳香族炭化水素基、芳香族複素環基で置換されていてもよいシクロアルキル基を表し、具体的にはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル基等の炭素数3~8のシクロアルキル基が例示される。これらの芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基に結合する置換基として具体的にはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、トリフルオロメチル基等のハロゲン原子含有炭化水素基、ヒドロキシル、アルコキシ、アシル、アルコキシカルボニル、カルボキシ基等の酸素原子含有置換基、アミノ、アルキルアミノ、ニトロ、シアノ、アジド基等の窒素原子含有置換基、トリメチルシリル、ヒドロシリル基等のケイ素含有置換基、メルカプト、アルキルチオ基等の硫黄原子含有置換基、ホスホリル、トリフェニルホスフィニル基等のリン原子含有置換基等が例示される。遷移金属元素を含有する置換基として具体的にはフェロセニル基等の鉄含有置換基が例示される。また、 R^1 と R^2 、 R^1 と R^3 、または R^2 と R^3 は互いに結合して環を形成してもよい。

【0017】

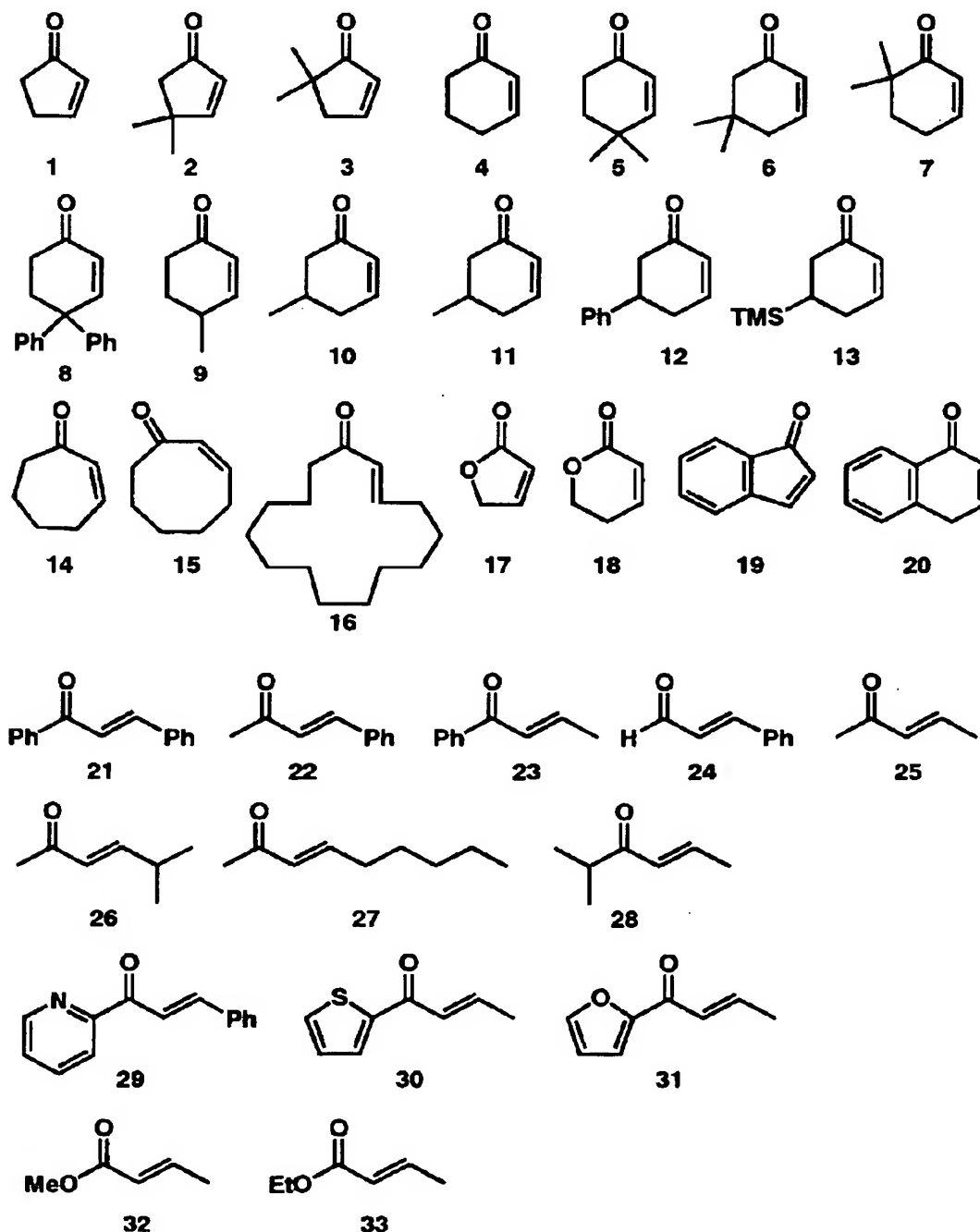
一般式(A)で表される化合物の具体例としては化合物群-1に示した化合物が例示され、特に適用性が高いものとしては、2-シクロペンテノン(化合物群1

の 1)、4、4-ジメチル-2-シクロペンテノン (化合物群 1 の 2)、2-シクロヘキセノン (化合物群 1 の 4) である。なお、一般式 (A) で表される化合物は、化合物群-1 の化合物に限定されるものではない。

【0018】

【化 2 2】

化合物群-1

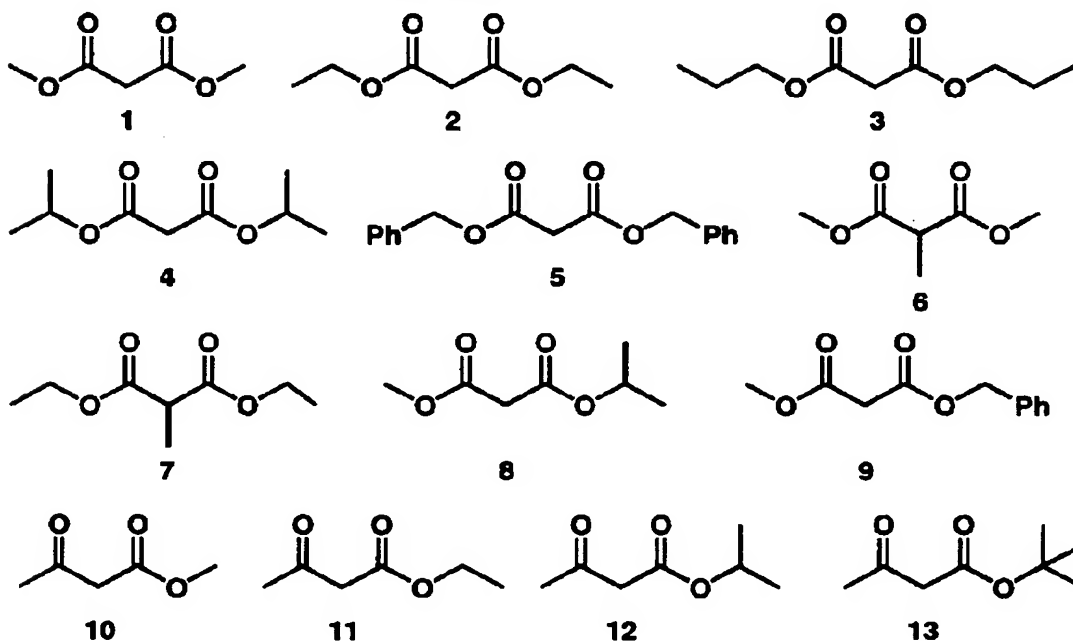


【0019】

一般式 (B) で表される化合物の具体例としては化合物群-2 に示した化合物が例示され、特に適用性が高いものとしては、マロン酸ジメチル (化合物群-2 の 1)、マロン酸ジエチル (化合物群-2 の 2)、およびアセト酢酸メチルで (化合物群-2 の 10) ある。なお、一般式 (B) で表される化合物は、化合物群-2 の化合物に限定されるものではなく、一般式 (B) の $-X-(R^5)_m$ および $-Y-(R^6)_n$ を異なる組み合わせとすることにより、新たに結合が生成する炭素を不斉炭素とすることができる (例えば、化合物群-2 の 8~13)。

【化 2 3】

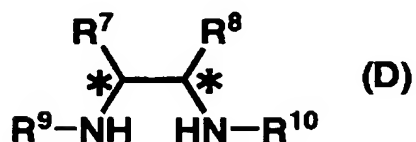
化合物群-2



【0020】

本発明に使用される触媒を構成する光学活性含窒素化合物は、一般式 (D) で表されるジアミン誘導体である。

【化 2 4】



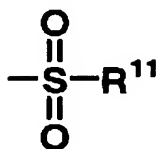
一般式 (D) において R^7 、 R^8 はアルキル基、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、ブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、 $tert$ -ペンチル、ヘキシル基等の炭素数 1~6 の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基が例示され、アリール基、例えばフェニル、ナフチル、4-メチルフェニル、3, 5-ジメチルフェニル、4-メトキシフェニル基等；芳香族複素環基、例えばフリル、ピリジル基等を示す。或いは R^7 と R^8 が一緒になってテトラエチレン基（シクロヘキサン環をなす）などとなってもよい。これらの基は更に置換されていてもよく、置換基としてはメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル基等の低級アルキル基、メトキシ、エトキシ基等の低級アルコキシ基、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等のハロゲン原子から選ばれる 1 個もしくは 2 個以上の基である。 R^7 、 R^8 としては、フェニル基、置換基を有するフェニル基等が好ましい。

【0021】

R^9 および R^{10} は、水素原子；低級アルキル基、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル基等の炭素数 1~6 の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基；アシル基、例えば、アセチル、プロピオニル、ベンゾイル基等；カルバモイル基、例えば、 N -メチルカルバモイル、 N -フェニルカルバモイル基等；チオアシル基、例えば、チオアセチル、チオプロピオニル、チオベンゾイル基等；チオカルバモイル基、例えば N -メチルチオカルバモイル、 N -フェニルチオカルバモイル基等；アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基、例えばメタンスルホニル、エタンスルホニル、トリフルオロメタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、2, 4, 6-メシチルスルホニル、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホニル、4-メトキシベンゼンスルホニル、4-クロロベンゼンスルホニル、 p -トルエンスルホニル基等の置換されていてもよい炭素数 1~20 のアルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基を示す。 R^9 、 R^{10} としては、少なくとも一方が水素原子であるのが好ましい。更に好ましくは、 R^9 、 R^{10} として一方がアリールスルホニル基が好ましく、特に p -トルエンスルホニル基が好ましい。

【0022】

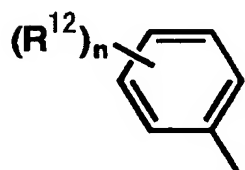
一般式 (D) で示される光学活性含窒素化合物の中、好ましくは、R¹⁰が
【化 25】



(式中、R¹¹は置換基を有していてもよいアルキルまたはアリール基を示す。
) で表されるジアミン誘導体である。

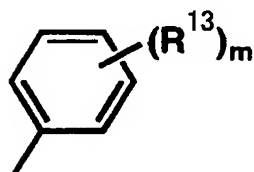
【0023】

更に好ましい光学活性含窒素化合物は、R⁷が
【化 26】



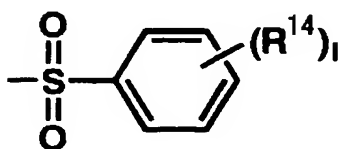
であり、R⁸が

【化 27】



であり、R¹⁰が

【化 28】



(式中、R¹²、R¹³およびR¹⁴は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基を示す。l、m、nはそれぞれ独立して1～5の整数を示す。) で示されるジアミン誘導体である。

【0024】

上記のR¹¹～R¹⁴がアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ

基を示す場合の具体例は、前記 R⁷、R⁸ と同様のものが挙げられる。一般式 (D) で示される具体的な不斉配位子としては例えば、1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、N-メチル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、N-トシル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、N-メシル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、N-メチル-N'-トシル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、N-p-メトキシフェニルスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、N-p-クロロフェニルスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、N-p-メシチルスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、N-(2, 4, 6-トリ-*i*-プロピル)フェニルスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン、N-トリフルオロメタンスルホニルフェニルスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン等が挙げられる。

【0025】

これら不斉配位子と組み合わせて用いられる周期表第 V I I I 属金属化合物の金属種としては、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、コバルト、鉄、ニッケル、パラジウム、白金、オスミウムが例示され、中でもルテニウムが好ましい。具体的な化合物としては、 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{benzene})]_2$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{methylbenzene})]_2$ 、 $[\text{RuCl}_2(1,2\text{-dimethylbenzene})]_2$ 、 $[\text{RuCl}_2(1,3\text{-dimethylbenzene})]_2$ 、 $[\text{RuCl}_2(1,4\text{-dimethylbenzene})]_2$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{mesitylene})]_2$ 、 $[\text{RuCl}_2(1,2,3\text{-trimethylbenzene})]_2$ 、 $[\text{RuCl}_2(1,2,4\text{-trimethylbenzene})]_2$ 、 $[\text{RuCl}_2(1,2,3,4\text{-tetramethylbenzene})]_2$ 、 $[\text{RuCl}_2(1,2,3,5\text{-tetramethylbenzene})]_2$ 、 $[\text{RuCl}_2(1,2,4,5\text{-tetramethylbenzene})]_2$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{pentamethylbenzene})]_2$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{hexamethylbenzene})]_2$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{cod})]_n$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{RhCl}_2(\text{pentamethylcyclopentadienyl})]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 PdCl_2 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ 、 $\text{PtCl}_2(\text{cod})$ 、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、などが例示され、好ましくは $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{mesitylene})]_2$ 、 $[\text{RuCl}_2(1,2,4,5\text{-tetramethylbenzene})]_2$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{hexamethylbenzene})]_2$ 、および $[\text{RuCl}_2(\text{hexamethylbenzene})]_2$ である。なお、上記化合物の Ph はフェニル基を表し、cod はシクロオクタジエンを表す。これらの化合物中の Cl は、他のハロゲン原子、例えば Br や I であってもよい。

ミン] (1, 4-ジメチルベンゼン)ルテニウム、[(S, S)-N-(p-トル
エンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (p-シメン) ルテ
ニウム、[(R, R)-N-(p-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニル
エチレンジアミン] (p-シメン) ルテニウム、[(S, S)-N-(p-トル
エンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (メシチレン) ルテ
ニウム、[(R, R)-N-(p-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニル
エチレンジアミン] (メシチレン) ルテニウム、[(S, S)-N-(p-トル
エンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3-トリ
メチルベンゼン) ルテニウム、[(R, R)-N-(p-トルエンスルホニル)-
1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3-トリメチルベンゼン)
ルテニウム、[(S, S)-N-(p-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェ
ニルエチレンジアミン] (1, 2, 4-トリメチルベンゼン) ルテニウム、[(
R, R)-N-(p-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジア
ミン] (1, 2, 4-トリメチルベンゼン) ルテニウム、[(S, S)-N-(
p-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2,
4, 5-テトラメチルベンゼン) ルテニウム、[(R, R)-N-(p-トルエ
ンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 4, 5-テ
トラメチルベンゼン) ルテニウム、[(S, S)-N-(p-トルエンスルホニ
ル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 4-テトラメチル
ベンゼン) ルテニウム、[(R, R)-N-(p-トルエンスルホニル)-1,
2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン)
ルテニウム、[(S, S)-N-(p-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェ
ニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン) ルテニウム
、[(R, R)-N-(p-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレ
ンジアミン] (1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン) ルテニウム、[(S,
S)-N-(p-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン
] (1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルメチルベンゼン) ルテニウム、[(R,
R)-N-(p-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン
] (1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルベンゼン) ルテニウム、[(S, S)-

N-(p-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (ヘキサメチルベンゼン) ルテニウム、[(R, R)-N-(p-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (ヘキサメチルベンゼン) ルテニウム、

【0028】

[(S, S)-N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン]ベンゼンルテニウム、[(R, R)-N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン]ベンゼンルテニウム、[(S, S)-N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (メチルベンゼン) ルテニウム、[(R, R)-N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (メチルベンゼン) ルテニウム、[(S, S)-N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2-ジメチルベンゼン) ルテニウム、[(R, R)-N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2-ジメチルベンゼン) ルテニウム、[(S, S)-N-メタンスルホニル-1, 3-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 3-ジメチルベンゼン) ルテニウム、[(R, R)-N-メタンスルホニル-1, 3-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 3-ジメチルベンゼン) ルテニウム、[(S, S)-N-メタンスルホニル-1, 4-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 4-ジメチルベンゼン) ルテニウム、[(R, R)-N-メタンスルホニル-1, 4-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 4-ジメチルベンゼン) ルテニウム、[(S, S)-N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (p-シメン) ルテニウム、[(R, R)-N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (p-シメン) ルテニウム、[(S, S)-N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (メシチレン) ルテニウム、[(R, R)-N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (メシチレン) ルテニウム、[(S, S)-N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3-トリメチルベンゼン) ルテニウム、[(R, R)-N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3-トリメチルベンゼン) ルテニウム、[(S, S)-N-(メタンスルホニル)-1, 2-ジフェ

ニルエチレンジアミン] (1, 2, 4-トリメチルベンゼン) ルテニウム、[(R, R)-N-(メタンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 4-トリメチルベンゼン) ルテニウム、[(S, S)-N-(メタンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン) ルテニウム、[(R, R)-N-(メタンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン) ルテニウム、[(S, S)-N-(メタンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン) ルテニウム、[(R, R)-N-(メタンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン) ルテニウム、[(S, S)-N-(メタンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン) ルテニウム、[(R, R)-N-(メタンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン) ルテニウム、[(S, S)-N-(メタンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルメチルベンゼン) ルテニウム、[(R, R)-N-(メタンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルベンゼン) ルテニウム、[(S, S)-N-(メタンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (ヘキサメチルベンゼン) ルテニウム、[(R, R)-N-(メタンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (ヘキサメチルベンゼン) ルテニウム、

【0029】

[(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン]ベンゼンルテニウム、[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン]ベンゼンルテニウム、[(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (メチルベンゼン) ルテニウム、[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (メチルベンゼン) ルテニウム、[(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチ

レンジアミン](1, 2-ジメチルベンゼン)ルテニウム、[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2-ジメチルベンゼン)ルテニウム、[(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 3-ジフェニルエチレンジアミン](1, 3-ジメチルベンゼン)ルテニウム、[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 3-ジフェニルエチレンジアミン](1, 3-ジメチルベンゼン)ルテニウム、[(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 4-ジフェニルエチレンジアミン](1, 4-ジメチルベンゼン)ルテニウム、[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 4-ジフェニルエチレンジアミン](1, 4-ジメチルベンゼン)ルテニウム、[(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](p-シメン)ルテニウム、[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](p-シメン)ルテニウム、[(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](メシチレン)ルテニウム、[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](メシチレン)ルテニウム、[(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2, 3-トリメチルベンゼン)ルテニウム、[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2, 3-トリメチルベンゼン)ルテニウム、[(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2, 4-トリメチルベンゼン)ルテニウム、[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2, 4-トリメチルベンゼン)ルテニウム、[(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン)ルテニウム、[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン)ルテニウム、[(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン)ルテニウム、[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-

ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン) ルテニウム、[(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン) ルテニウム、[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン) ルテニウム、[(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルメチルベンゼン) ルテニウム、[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルベンゼン) ルテニウム、[(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (ヘキサメチルベンゼン) ルテニウム、[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (ヘキサメチルベンゼン) ルテニウムがあげられる。

【0030】

ルテニウムヒドリド錯体の例としては、
ヒドリド[(S, S)-N-(p-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン]ベンゼンルテニウム、ヒドリド[(R, R)-N-(p-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン]ベンゼンルテニウム、ヒドリド[(S, S)-N-(p-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](メチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(R, R)-N-(p-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](メチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(S, S)-N-(p-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2-ジメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(R, R)-N-(p-トルエンスルホニル)-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2-ジメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(S, S)-N-(p-トルエンスルホニル)-1, 3-ジフェニルエチレンジアミン](1, 3-ジメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(R, R)-N-(p-トルエンスルホニル)-1, 3-ジフェニルエチレンジアミン](1, 3-ジメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(S, S)-N-(p-トルエ

ンスルホニル) - 1, 4-ジフェニルエチレンジアミン](1, 4-ジメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(R, R) - N - (p-トルエンスルホニル) - 1, 4-ジフェニルエチレンジアミン](1, 4-ジメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(S, S) - N - (p-トルエンスルホニル) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](p-シメン)ルテニウム、ヒドリド[(R, R) - N - (p-トルエンスルホニル) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](p-シメン)ルテニウム、ヒドリド[(S, S) - N - (p-トルエンスルホニル) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](メシチレン)ルテニウム、ヒドリド[(R, R) - N - (p-トルエンスルホニル) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](メシチレン)ルテニウム、ヒドリド[(S, S) - N - (p-トルエンスルホニル) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2, 3-トリメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(R, R) - N - (p-トルエンスルホニル) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2, 3-トリメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(S, S) - N - (p-トルエンスルホニル) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2, 4-トリメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(R, R) - N - (p-トルエンスルホニル) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2, 4-トリメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(S, S) - N - (p-トルエンスルホニル) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(R, R) - N - (p-トルエンスルホニル) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(S, S) - N - (p-トルエンスルホニル) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(R, R) - N - (p-トルエンスルホニル) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(S, S) - N - (p-トルエンスルホニル) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(R, R) - N - (p-トルエンスルホニル) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(S,

S) - N - (p-トルエンスルホニル) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン]
(1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(R,
R) - N - (p-トルエンスルホニル) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン]
(1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(S,
S) - N - (p-トルエンスルホニル) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミ
ン] (ヘキサメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(R, R) - N - (p-ト
ルエンスルホニル) - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (ヘキサメチルベ
ンゼン) ルテニウム、

【0031】

ヒドリド[(S, S) - N - メタンスルホニル - 1, 2-ジフェニルエチレンジ
アミン] ベンゼンルテニウム、ヒドリド[(R, R) - N - メタンスルホニル - 1
, 2-ジフェニルエチレンジアミン] ベンゼンルテニウム、ヒドリド[(S, S)
- N - メタンスルホニル - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (メチルベン
ゼン) ルテニウム、ヒドリド [(R, R) - N - メタンスルホニル - 1, 2-ジ
フェニルエチレンジアミン] (メチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(S,
S) - N - メタンスルホニル - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2-
ジメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド [(R, R) - N - メタンスルホニル
- 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2-ジメチルベンゼン) ルテニ
ウム、ヒドリド[(S, S) - N - メタンスルホニル - 1, 3-ジフェニルエチ
レンジアミン] (1, 3-ジメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド [(R, R)
- N - メタンスルホニル - 1, 3-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 3-ジ
メチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(S, S) - N - メタンスルホニル - 1
, 4-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 4-ジメチルベンゼン) ルテニウム、
ヒドリド[(R, R) - N - メタンスルホニル - 1, 4-ジフェニルエチレンジ
アミン] (1, 4-ジメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(S, S) - N -
メタンスルホニル - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (p-シメン) ルテ
ニウム、ヒドリド[(R, R) - N - メタンスルホニル - 1, 2-ジフェニルエ
チレンジアミン] (p-シメン) ルテニウム、ヒドリド[(S, S) - N - メタ
ンスルホニル - 1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (メシチレン) ルテニウ

ム、ヒドリド[(R, R) -N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (メシチレン) ルテニウム、ヒドリド[(S, S) -N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3-トリメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(R, R) -N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3-トリメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(S, S) -N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 4-トリメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(R, R) -N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 4-トリメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(S, S) -N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 4, 5-テトラメチル) ルテニウム、ヒドリド[(R, R) -N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 4, 5-テトラメチル) ルテニウム、ヒドリド[(S, S) -N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(R, R) -N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(S, S) -N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 4-テトラメチル) ルテニウム、ヒドリド[(R, R) -N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 4-テトラメチル) ルテニウム、ヒドリド[(S, S) -N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(R, R) -N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(S, S) -N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (ヘキサメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(R, R) -N-メタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (ヘキサメチルベンゼン) ルテニウム、

【0032】

ヒドリド[(S, S) -N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニル

ルエチレンジアミン]ベンゼンルテニウム、ヒドリド[(R, R)-N-トリフル
オロメタンズルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン]ベンゼンルテ
ニウム、ヒドリド[(S, S)-N-トリフルオロメタンズルホニル-1, 2-ジ
フェニルエチレンジアミン](メチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(R,
R)-N-トリフルオロメタンズルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミ
ン](メチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(S, S)-N-トリフルオロ
メタンズルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2-ジメチルベ
ンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(R, R)-N-トリフルオロメタンズルホニ
ル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](1, 2-ジメチルベンゼン)ルテ
ニウム、ヒドリド[(S, S)-N-トリフルオロメタンズルホニル-1, 3-
ジフェニルエチレンジアミン](1, 3-ジメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリ
ド[(R, R)-N-トリフルオロメタンズルホニル-1, 3-ジフェニルエチ
レンジアミン](1, 3-ジメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(S, S)-
N-トリフルオロメタンズルホニル-1, 4-ジフェニルエチレンジアミン](
1, 4-ジメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(R, R)-N-トリフル
オロメタンズルホニル-1, 4-ジフェニルエチレンジアミン](1, 4-ジメ
チルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(S, S)-N-トリフルオロメタンズル
ホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](p-シメン)ルテニウム、ヒ
ドリド[(R, R)-N-トリフルオロメタンズルホニル-1, 2-ジフェニル
エチレンジアミン](p-シメン)ルテニウム、ヒドリド[(S, S)-N-トリ
フルオロメタンズルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](メシチ
レン)ルテニウム、ヒドリド[(R, R)-N-トリフルオロメタンズルホニル
-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン](メシチレン)ルテニウム、ヒドリド
[(S, S)-N-トリフルオロメタンズルホニル-1, 2-ジフェニルエチレ
ンジアミン](1, 2, 3-トリメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(R,
R)-N-トリフルオロメタンズルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジア
ミン](1, 2, 3-トリメチルベンゼン)ルテニウム、ヒドリド[(S, S)-
N-トリフルオロメタンズルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン]
(1, 2, 4-トリメチルベンゼン)ルテニウム、

【0033】

ヒドリド[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 4-トリメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 4, 5-テトラメチル) ルテニウム、ヒドリド[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 4, 5-テトラメチル) ルテニウム、ヒドリド[(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 4-テトラメチル) ルテニウム、ヒドリド[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 4-テトラメチル) ルテニウム、ヒドリド[(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(S, S)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (ヘキサメチルベンゼン) ルテニウム、ヒドリド[(R, R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-1, 2-ジフェニルエチレンジアミン] (ヘキサメチルベンゼン) ルテニウムなどがあげられる。

【0034】

本発明の実施形態は、光学活性含窒素化合物、周期表第V I I I族金属化合物と塩基、および一般式 (A) および (B) で表される化合物を混合して反応してもよい。より好ましくは、光学活性含窒素化合物、周期表第V I I I族金属化合物と塩基から前もって不斉金属錯体を調整し、この不斉金属錯体存在下、一般式 (A) および (B) で表される化合物を混合して反応する。この不斉金属錯体の調製

を水素供与性化合物存在下実施すれば不斉金属ヒドリド錯体が、また、水素供与性化合物が存在しない条件で実施すれば不斉金属アミド錯体が得られる。不斉金属錯体の調製において、周期表第V I I I族金属化合物と光学活性含窒素化合物との混合比は、1.0:0.1から1.0:10.0のモル比の間で、好ましくは、金属と光学活性含窒素化合物を等モル混合するのが適当である。塩基は、周期表第V I I I族金属化合物に対して、0.1から100モル、好ましくは、1.0から10モル用いるのが好ましい。不斉反応の触媒として、不斉金属アミド錯体、および不斉金属ヒドリド錯体のいずれも使用できる。不斉金属錯体の調整方法は、Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1997, 36, 285-288やJ. Org. Chem. 1999, 64, 2186-2187 に記載されている。さらには、光学活性含窒素化合物、周期表第V I I I族金属化合物と塩基から調製された不斉金属ヒドリド錯体あるいは不斉金属アミド錯体と一般式 (B) で表される化合物を反応して不斉金属錯体を調製し、これを触媒として一般式 (A) と (B) で表される化合物を混合して反応してもよい (参考例 2)。

【0035】

反応は種々の溶媒中で実施可能である。例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族化合物、ジクロロメタン等のハロゲン化合物、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、メタノール、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルホルムアミド (DMF)、アセトニトリル等の有機化合物を単独で、あるいは併用して用いることができる。

触媒反応において、一般式 (A) および (B) で表される化合物の濃度は、上記溶媒中 0.01mol/L から溶媒を使用しない条件で、好ましくは、0.1-3.0mol/L の範囲である。周期表第V I I I族金属原子をもつ不斉金属錯体に対する一般式 (A) および (B) で表される化合物の量は、通常、周期表第V I I I族金属原子をもつ不斉金属錯体に対する反応基質のモル比 (S/C) で表され、S/C は、10~100, 000 に間であり、好ましくは 50~2,000 である。反応温度は、経済性を考慮して、-20℃~100℃程度とすることができる。より実際的には 20℃~40℃ の室温付近で反応を実施することができる。反応時間は反応基質濃度、温

度、圧力等の反応条件によって異なるが、数分から100時間で反応は完結する。生成物の精製は、カラムクロマトグラフィー、蒸留、再結晶等の公知の方法により行うことができる。

【0036】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、以下の実施例に制約されるものではない。なお、実施例中のee%はエナンチオマー過剰率を示し、S/Cは触媒に対する基質のモル比（ルテニウムに対する基質のモル比）を示す。

参考例 1

不斉ルテニウムアミド錯体Ru[(S,S)-Tsdpen](hexamethylbenzene)の合成
アルゴン雰囲気下、[RuCl₂(hexamethylbenzene)]₂ 134 mg(0.2 mmol)、(S,S)-TsDPEN 147 mg(0.4 mmol)、水酸化カリウム 183 mg(2.8 mmol)、塩化メチレン 3 ml、水 3 mlを20 mlシュレンクに入れ、室温にて1時間攪拌した。水で数回有機層を洗浄した後、硫酸ナトリウムを加えて有機層を乾燥させた。さらに有機層をCaH₂で乾燥した後、濾過し、溶媒を留去して減圧乾燥した。得られた紫色結晶を触媒として直接反応に用いた。

【0037】

さらに、参考例1と同様の方法により、Ru[(S,S)-Tsdpen](1,2,3,4,5-pentamethylbenzene)、Ru[(S,S)-Tsdpen](1,2,4,5-tetramethylbenzene)、Ru[(S,S)-Tsdpen](1,3,5-trimethylbenzene)、Ru[(S,S)-Tsdpen](p-cymene)、RuH[(R,R)-Tsdpen](1,3,5-trimethylbenzene)を合成した。

【0038】

(実施例1) (R)-3-[ビス(メトキシカルボニル)メチル]シクロヘキサノンの製造

アルゴン雰囲気下、Ru[(S,S)-Tsdpen](hexamethylbenzene) 12.6 mg(0.02 mmol)、S/C = 50)、2-シクロヘキセノン 97 μ l(1.0 mmol)、マロン酸ジメチル114 μ l(1.0 mmol)、2-メチル-2-プロパノール 1 mlを20mlシュレンクに入れ、30℃にて48時間攪拌した。この溶液をフラッシュカラムクロマトグラフィー（ヘキサン/アセトン=90/10、SiO₂）によって精製し、目的物を213 mg（収率93

%) 得た。H P L C (ダイセル社製 CHIRALPAK AS、ヘキサン：2-プロパノール=85：15、流速0.5 ml/min、210 nmで検出) により光学純度を測定した結果、96 %eeであった。

【 0 0 3 9 】

(実施例 2) (S) - 3 - [ビス (メトキシカルボニル) メチル]シクロヘキサノンの製造

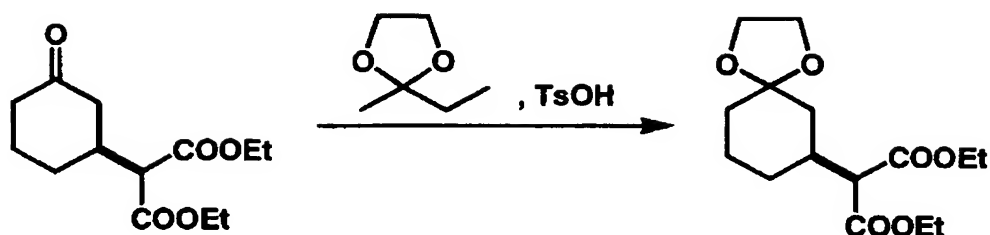
アルゴン雰囲気下、RuH[(R,R)-Tsdpen](1,3,5-trimethylbenzene) 24.0 mg(0.04 mmol、S/C = 50)、2-シクロヘキセノン 194 μ l(2.0 mmol)、マロン酸ジメチル229 μ l(2.0 mmol)、アセトン 2 mlを20mlシュレンクに入れ、30℃にて48時間攪拌した。この溶液をフラッシュカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/アセトン=90/10、SiO₂) によって精製し、目的物を316 mg (収率69 %) 得た。H P L C (ダイセル社製 CHIRALPAK AS、ヘキサン：2-プロパノール=85：15、流速0.5 ml/min、210 nmで検出) により光学純度を測定した結果、73 %eeであった。

【 0 0 4 0 】

(実施例 3) (S) - 3 - [ビス (エトキシカルボニル) メチル]シクロヘキサノンの製造

アルゴン雰囲気下、RuH[(R,R)-Tsdpen](1,3,5-trimethylbenzene) 24.0 mg(0.04 mmol、S/C = 50)、2-シクロヘキセノン 194 μ l(2.0 mmol)、マロン酸ジエチル304 μ l(2.0 mmol)、アセトン 2 mlを20mlシュレンクに入れ、30℃にて48時間攪拌した。この溶液をフラッシュカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/アセトン=90/10、SiO₂) によって精製し、目的物を330 mg (収率64 %) 得た。これを以下に示すようにエチレンケタール誘導体に変換した後、H P L C (ダイセル社製 CHIRALCEL OD、ヘキサン：2-プロパノール=97：3、流速0.5 ml/min、210 nmで検出) により光学純度を測定した結果、77 %eeであった。

【化 29】



【0041】

(実施例4) (R)-3-[ビス(エトキシカルボニル)メチル]シクロヘキサノンの製造

アルゴン雰囲気下、Ru[(S,S)-Tsdpen](p-cymene) 24.0 mg(0.04 mmol、S/C = 50)、2-シクロヘキサノン 194 μ l(2.0 mmol)、マロン酸ジエチル304 μ l(2.0 mmol)、2-メチル-2-プロパノール 2 mlを20mlシュレンクに入れ、30℃にて48時間攪拌した。この溶液をフラッシュカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/アセトン=90/10、SiO₂)によって精製し、目的物を409 mg(収率80%)得た。これを実施例3に示すようにエチレンケタール誘導体に変換した後、HPLC(ダイセル社製 CHIRALCEL OD、ヘキサン:2-プロパノール=97:3、流速0.5 ml/min、210 nmで検出)により光学純度を測定した結果、61%eeであった。

【0042】

(実施例5) (R)-3-[ビス(メトキシカルボニル)メチル]シクロペンタノンの製造

アルゴン雰囲気下、Ru[(S,S)-Tsdpen](hexamethylbenzene) 12.6 mg(0.02 mmol、S/C = 50)、2-シクロペンテノン 84 μ l(1.0 mmol)、マロン酸ジメチル114 μ l(1.0 mmol)、2-メチル-2-プロパノール 1 mlを20mlシュレンクに入れ、40℃にて24時間攪拌した。この溶液をフラッシュカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/アセトン=90/10、SiO₂)によって精製し、目的物を210 mg(収率98%)得た。HPLC(ダイセル社製 CHIRALPAK AS、ヘキサン:2-プロパノール=80:20、流速1.0 ml/min、210 nmで検出)により光学純度を測定した結果、98%eeであった。

【0043】

(実施例 6) (R) - 3 - [ビス (メトキシカルボニル) メチル]シクロペンタノンの製造

Ru[(S,S)-Tsdpen](hexamethylbenzene) 12.6 mg(0.02 mmol、S/C = 50)、2-シクロペンテノン 84 μ l(1.0 mmol)、マロン酸ジメチル114 μ l(1.0 mmol)、2-メチル-2-プロパノール 1 mlを、アルゴン雰囲気下に20mlシュレンクに入れ、30℃にて24時間攪拌した。この溶液を水にあけてエーテルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物を減圧蒸留し(0.4mmHg、145℃)、目的物を収率86%で得た。HPLCにより光学純度を測定した結果、98%eeであった。

【0044】

(実施例 7) (S) - 3 - [ビス (メトキシカルボニル) メチル]シクロペンタノンの製造

アルゴン雰囲気下、RuH[(R,R)-Tsdpen](1,3,5-trimethylbenzene) 12.0 mg(0.02 mmol、S/C = 50)、2-シクロペンテノン 84 μ l(1.0 mmol)、マロン酸ジメチル114 μ l(1.0 mmol)、アセトン 1 mlを20mlシュレンクに入れ、40℃にて24時間攪拌した。この溶液をフラッシュカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/アセトン=90/10、SiO₂)によって精製し、目的物を213 mg(収率99%)得た。HPLC(ダイセル社製 CHIRALPAK AS、ヘキサン：2-プロパノール=80：20、流速1.0 ml/min、210 nmで検出)により光学純度を測定した結果、89%eeであった。

【0045】

(実施例 8) (R) - 3 - [ビス (エトキシカルボニル) メチル]シクロペンタノンの製造

アルゴン雰囲気下Ru[(S,S)-Tsdpen](hexamethylbenzene) 12.6 mg(0.02 mmol、S/C = 50)、2-シクロペンテノン 84 μ l(1.0 mmol)、マロン酸ジエチル152 μ l(1.0 mmol)、2-メチル-2-プロパノール 1 mlを20mlシュレンクに入れ、40℃にて24時間攪拌した。この溶液をフラッシュカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/アセトン=90/10、SiO₂)によって精製し、目的物を233 mg(収率96%)得た。これを実施例 3 に示すようにエチレンケタール誘導体に変換した後、H

P L C (ダイセル社製 CHIRALCEL OD、ヘキサン：2-プロパノール=97：3、流速0.5 ml/min、210 nmで検出) により光学純度を測定した結果、96 %eeであった。

【0046】

(実施例9) (S)-3-[ビス(エトキシカルボニル)メチル]シクロペンタノンの製造

アルゴン雰囲気下、RuH[(R,R)-Tsdpen](1,3,5-trimethylbenzene) 24.0 mg(0.04 mmol、S/C = 50)、2-シクロペンテノン 168 μ l(2.0 mmol)、マロン酸ジエチル304 μ l(2.0 mmol)、アセトン 2 mlを20mlシュレンクに入れ、40℃にて24時間攪拌した。この溶液をフラッシュカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/アセトン=90/10、SiO₂) によって精製し、目的物を462 mg(収率95 %)得た。これを実施例3に示すようにエチレンケタル誘導体に変換した後、H P L C (ダイセル社製 CHIRALCEL OD、ヘキサン：2-プロパノール=97：3、流速0.5 ml/min、210 nmで検出) により光学純度を測定した結果、91 %eeであった。

【0047】

(実施例10) 3-[1, 1-ビス(メトキシカルボニル)エチル]シクロペンタノンの製造

アルゴン雰囲気下、Ru[(S,S)-Tsdpen](hexamethylbenzene) 12.6 mg(0.02 mmol、S/C = 50)、2-シクロペンテノン 84 μ l(1.0 mmol)、ジメチルメチルマロネート133 μ l(1.0 mmol)、2-メチル-2-プロパノール 1 mlを20mlシュレンクに入れ、40℃にて24時間攪拌した。この溶液をフラッシュカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/アセトン=90/10、SiO₂) によって精製し、目的物を54 mg(収率24 %)得た。H P L C (ダイセル社製 CHIRALPAK AS、ヘキサン：2-プロパノール=80：20、流速1.5 ml/min、210 nmで検出) により光学純度を測定した結果、76 %eeであった。

【0048】

(実施例11) 3-[ビス(メトキシカルボニル)メチル]-4, 4-ジメチルシクロペンタノンの製造

アルゴン雰囲気下、Ru[(S,S)-Tsdpen](1,2,3,4,5-pentamethylbenzene) 12.3

mg(0.02 mmol、S/C = 50)、4, 4-ジメチル-2-シクロペンテノン 122 μ l(1.0 mmol)、マロン酸ジメチル 114 μ l(1.0 mmol)、2-メチル-2-プロパノール 1 mlを20mlシュレンクに入れ、40℃にて48時間攪拌した。この溶液をフラッシュカラムクロマトグラフィー（ヘキサン/アセトン=90/10、SiO₂）によって精製し、目的物を141 mg（収率58 %）得た。HPLC（ダイセル社製 CHIRALCEL OD、ヘキサン：2-プロパノール=97：30、流速0.5 ml/min、210 nmで検出）により光学純度を測定した結果、99 %eeであった。

【0049】

（実施例12）3-[(アセチル) (メトキシカルボニル) メチル]シクロペンタノンの製造

アルゴン雰囲気下、Ru[(S,S)-Tsdpen](hexamethylbenzene) 12.6 mg(0.02 mmol、S/C = 50)、2-シクロペンテノン 84 μ l(1.0 mmol)、アセト酢酸メチル 108 μ l(1.0 mmol)、2-メチル-2-プロパノール 1 mlを20mlシュレンクに入れ、40℃にて24時間攪拌した。この溶液をフラッシュカラムクロマトグラフィー（ヘキサン/アセトン=90/10、SiO₂）によって精製し、目的物を196 mg（収率99 %）得た。¹H NMRおよびHPLC（ダイセル社製 CHIRALPAK AS、ヘキサン：2-プロパノール=80：20、流速1.0 ml/min、210 nmで検出）によりジアステレオマー過剰率、およびエナンチオマー過剰率を求めた結果、得られた生成物は1：1のジアステレオマー混合物であり、それぞれのジアステレオマーは70 %eeであった。

【0050】

（参考例2）不斉ルテニウムマロネート錯体Ru[CH₂(CO₂CH₃)₂][(R,R)-Tsdpen](mesitylene)の合成法

アルゴン雰囲気下、RuH[(R,R)-Tsdpen](mesitylene) 50 mg(0.085 mmol)、マロン酸ジメチル 78 μ l(0.68 mmol)、および脱水アセトン 1 mlを20 mlシュレンクに入れてそのまま再結晶操作を行ない、橙色結晶を24 mg（収率 40%）得た。得られた錯体は、溶液中ではすぐに解離してアミド錯体とマロン酸ジメチルを与えるため、解離が起きないように低温（-30℃）で¹H NMR測定を行なった。

¹H NMR(CD₂Cl₂) δ 2.06 (s, 9H)、2.20 (s, 3H)、3.55-3.80 (m, 7H)、3.88 (t

、 $J = 11.5$ Hz、1H)、4.09 (s、1H)、4.27 (d, $J = 11.5$ Hz、1H)、5.06 (s、3H)、6.65-7.35(m、15H)

この錯体も、マイケル反応の触媒として使用可能である。

【 0 0 5 1 】

【発明の効果】

本発明によれば、容易な操作で高い光学純度の光学活性なケトン類やエステル類などのマイケル付加体を収率良く得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 不斉金属錯体を触媒とする反応により、高い光学純度の光学活性化合物を提供する。

【解決手段】 光学活性含窒素化合物を不斉配位子とする遷移金属錯体を触媒とする不斉反応により、高い光学純度の光学活性化合物を高収率で得ることができる。

特願 2 0 0 3 - 0 0 9 7 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 1 0 4 5 6 7 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 1 2 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋本町 3 丁目 2 番 8 号

氏 名

関東化学株式会社